

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-168724

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

(b)

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 04-345361

(71)Applicant :

JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1992

(72)Inventor :

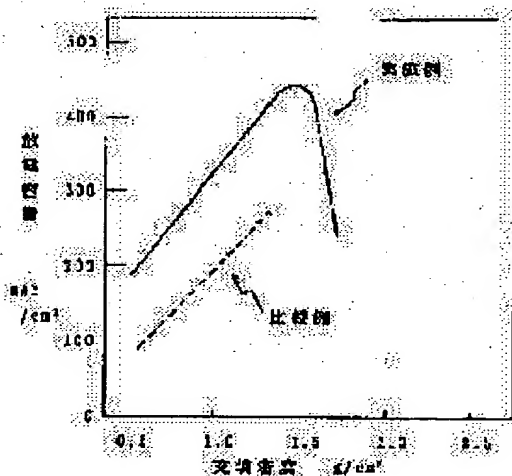
KOMATSU SHIGEO

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a high capacity carbon negative electrode by using highly crystalline carbon material for the negative electrode, and setting a charge quantity of the carbon material in a range of 0.9g/cm<sup>3</sup> or more and 1.6g/cm<sup>3</sup> or less.

**CONSTITUTION:** A secondary battery is provided with a positive electrode capable of repeated charges and discharges, nonaqueous electrolyte including alkali metal ions, and a negative electrode comprising carbon material capable of storage and emission of the alkali metal ions. A spacing (d002) of a surface (002) by an X-ray wide angle diffraction method in the carbon material is set to be less than 0.337nm, and a charging density of the carbon material to the negative electrode is set to be 0.9g/cm<sup>3</sup> or more and 1.6g/cm<sup>3</sup> or less. In the case of the negative electrode which is applied as paste of the carbon material and binder formed by organic solvent, if a surface area of the carbon material is large, with a small grain size, a bulk density of the carbon material is low, so the charging density to the electrode is small if it is rolled. A high capacity can thus be achieved by using this negative electrode.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.04.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.10.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2792373

[Date of registration] 19.06.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 09-20177

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.11.1997

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-168724

(43)公開日 平成6年(1994)6月14日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 4/58

4/02

10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D

Z

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-345361

(22)出願日

平成4年(1992)11月30日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72)発明者 小松 茂生

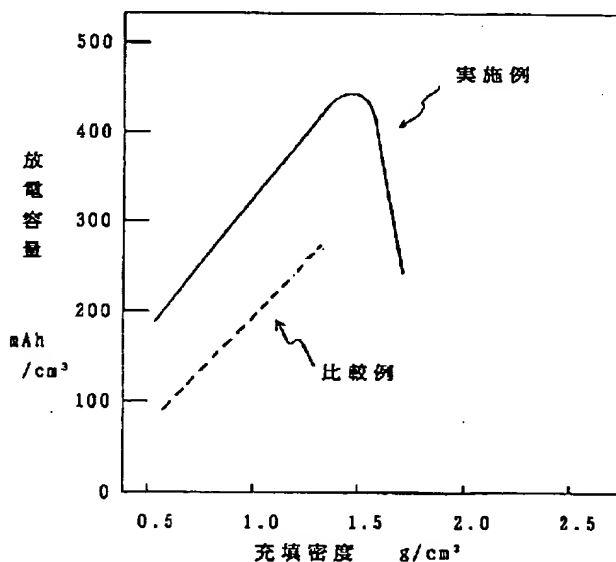
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】高容量の非水電解液二次電池を提供する。

【構成】繰り返し充放電可能な正極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液と、アルカリ金属イオンを吸蔵放出することが可能な炭素材料より成る負極を具備する。炭素材料のX線広角回折法による(002)面の面間隔は0.337nm未満で、かつ炭素材料の負極への充填密度が、0.9g/cm<sup>3</sup>以上1.6g/cm<sup>3</sup>以下。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繰り返し充放電可能な正極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液と、アルカリ金属イオンを吸蔵放出することが可能な炭素材料より成る負極を具備した非水電解液二次電池において、前記炭素材料のX線広角回折法による(002)面の面間隔( $d_{002}$ )が0.337nm未満で、かつ炭素材料の負極への充填密度が、0.9g/cm<sup>3</sup>以上1.6g/cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池の改良に関するもので、高容量の炭素負極を使用した非水電解液二次電池を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 非水電解液二次電池の正極活物質には、二硫化チタンをはじめとしてリチウムコバルト複合酸化物、スピネル型リチウムマンガン酸化物、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものが検討されている。中でも、リチウムコバルト複合酸化物(LixCoO<sub>2</sub>)およびスピネル型リチウムマンガン酸化物(LixMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)は、リチウムに対して4V以上のきわめて貴な電位で充放電を行うため、正極として用いることで高い放電電圧を有する電池が実現する。

【0003】 非水電解液は、非プロトン性の有機溶媒に電解質となる金属塩を溶解させたものが用いられている。例えば、リチウム塩に関しては、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、等をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、スルホラン等の単独溶媒あるいは、混合溶媒に溶解させたものが使用されている。これら非水電解液は、電池容器に注入されて使用されるが、多孔質のセパレータに含浸したり、高分子量の樹脂を添加して高粘性にしたり、ゲル化させて流動性をなくした状態で使用されることもある。

【0004】 非水電解液二次電池の負極活物質として、従来より様々な物質が検討されてきたが、高エネルギー密度が期待されるものとして、リチウム系の負極が注目を浴びている。

【0005】 リチウムは高い起電力を有し、高エネルギー密度が期待できるが、その高い反応性のために、電池の安全性に問題があり、また、充電反応において微粒子状の金属リチウムが発生しやすく、内部短絡や充放電効率の低下が起こるといった大きな問題があり、これを同時に解決するものとして、リチウムイオンを保持するホスト物質として、例えば特開昭61-111907号公報に記載されているようなカーボン材料の結晶格子の層間に、リチウムイオンを吸蔵、放出することが可能な炭素材料を用

いた、リチウムイオンタイプの二次電池が開発されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来、非水電解液二次電池の電解液としては、良好な電気伝導度を得るために、主に環状エステルとしてプロピレンカーボネートを用い、ジエチルカーボネート等の鎖状エステルの混合溶媒に、電解質となるリチウム塩を溶解した有機電解液が用いられていた関係上、負極炭素に関しては、完全に黒鉛化したものは、プロピレンカーボネートとの反応性から好ましくないとされていた。黒鉛化の程度は炭素結晶の格子面間距離である $d_{002}$ とC軸方向の結晶子の長さLcで表され、完全に黒鉛化したものは、 $d_{002}=0.3354\text{nm}$ 、Lc=100nm以上であるが、たとえば特開昭62-122066、特開昭63-26953、特開昭63-69154、特開昭63-114056、特開昭63-276873など、 $d_{002}=0.337\text{nm}$ 以上、Lc=15nm以下と黒鉛化の充分でないもののほうが好ましい特性を示すとされていた。しかし、これらの炭素材料は、リチウムインターカレーション時の侵入サイトである六角網状構造が発達していないために、放電容量は、150~200mAh/gしか得られず高容量化に対し問題があった。

【0007】 炭素材料を高容量化するためには、リチウムのインターカレーションサイトの増大のため、炭素六角網状構造を発達させる必要があり、炭素の結晶パラメータであるX線広角回折法による(002)面の面間隔( $d_{002}$ )が0.337nm未満で、C軸方向の結晶子長さ(Lc)が100nm以上である必要がある。

【0008】 しかし、炭素六角網状構造を発達させた高結晶性炭素材料に、電解液溶媒の環状エステルとしてプロピレンカーボネートを用いると、充電時に炭素表面で電解液の分解反応が起こり、リチウムのインターカレーションが進みにくくなり、容量が低下する。このため、高容量の炭素材料の発見が遅れた。反応性の低いエチレンカーボネート等と炭素六角網状構造を発達させた高結晶性炭素を組み合わせることで300mAh/g以上の高容量を得ることができる。

【0009】 また、上記炭素材料と合成樹脂バインダーの混合物を金属基板に塗布、圧延し、電極作製したところ、従来の結晶性が低い炭素材料を用いた場合よりも低い放電容量しか得ることができなかった。

【0010】 本発明は、このような従来の問題を解決し、高容量の非水電解液二次電池を提供するものである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 これらの課題を解決するために、本発明は、繰り返し充放電可能な正極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液と、アルカリ金属イオンを吸蔵放出することが可能な炭素材料より成る負極を具備した非水電解液二次電池において、前記炭素材料のX線広角回折法による(002)面の面間隔( $d_{002}$ )が0.33

7nm 未満で、かつ炭素材料の負極への充填密度が、 $0.9 \text{ g/cm}^3$  以上  $1.6 \text{ g/cm}^3$  以下であることを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。

#### 【0012】

【作用】低結晶性の炭素材料の結晶状態は、炭素六角網状平面が積層した黒鉛構造を有した部分と、層が乱れたアモルファス部分が混在しているため、圧延により充填密度を高めようとしても、アモルファス部分の影響で、 $1.3 \text{ g/cm}^3$  程度と低い充填密度しか得られないため、重量あたりの放電容量は、圧延による影響を受けないが、その反面、高い充填密度が得られない。また、重量あたりの放電容量も低いことから、高容量の負極には成り得ない。しかし、高結晶性炭素材料の真密度は、 $2.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$  であることから、圧延等により高い密度充填が可能であるが、高密度になると、炭素六角網状平面が電極集電体に対し平行に配向し、リチウムの侵入サイトの減少、電極の内部抵抗が増大により、重量あたりの放電容量が減少することが考えられる。そこで、高結晶性炭素材料の充填密度と電極容積あたりの放電容量の関係について検討を行った結果、負極体積あたりの炭素材料充填量が、 $0.9 \text{ g/cm}^3$  以上  $1.6 \text{ g/cm}^3$  以下の範囲にしたときに、高容量の負極が得られることを見出した。

【0013】負極に高結晶性炭素材料を使用し、炭素材料の充填量が、 $0.9 \text{ g/cm}^3$  以上  $1.6 \text{ g/cm}^3$  以下の範囲にすることにより、高容量の炭素負極が可能となった。

【0014】また、実施例で示すような炭素材料とバインダーを有機溶剤でペースト状にして塗布する負極の場合、均一に塗布するためには、炭素粒子の粒子径と表面積が重要な因子となる。炭素材料の表面積が大きく、粒子径が小さい場合は、炭素材料のかさ密度が低くなり、圧延しても電極への充填密度が小さくなる。また粒子径が大きくなりすぎると均一に塗布することが困難になる。炭素材料の平均粒子径は  $5 \mu\text{m}$  以上  $50 \mu\text{m}$  以下、表面積は  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$  以下が好ましい。

#### 【0015】

【実施例】以下に、好適な実施例をもちいて本発明を説明する。

【実施例1】実施例に使用した負極は次のように作製した。重量比で、高結晶性炭素材料（X線回折による  $d_{002}=0.336 \text{ nm}$ ,  $L_c=100 \text{ nm}$  以上、平均粒子径  $25 \mu\text{m}$ 、BET 法による表面積  $=9 \text{ m}^2/\text{g}$ ）88部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン12部と溶剤のN-メチル-2-ピロリドン150部を混練してペースト状にし、厚さ  $20 \mu\text{m}$  の銅箔に塗布した後、乾燥し、厚さ  $0.60 \text{ mm}$  の電極基板を作製した。この電極を、打ち抜いて、幅  $14 \text{ mm}$ 、長さ  $52 \text{ mm}$  の短冊状としたのち、圧延条件をかえて充填密度の異なる負極板を得た。負極1枚当たりの炭素材料の重量は  $0.20 \text{ g}$  であった。また、比較例として、低結晶性炭素材料（X線回折による  $d_{002}=0.351 \text{ nm}$ ,  $L_c=4 \text{ nm}$ 、BET 法による表面積  $=12 \text{ m}^2/\text{g}$ ）についても同様の方法で負極板を作製した。

【0016】この負極板の単極特性を測定した。対極としてリチウムを使用し、1モル濃度の  $\text{LiPF}_6$  を溶解したエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等量混合液中で充放電試験を行った。電流  $15 \text{ mA}$  で、リチウム電位に対して  $0 \text{ V}$  まで充電した後、同じ  $15 \text{ mA}$  の電流で放電した。図1に、放電容量と炭素材料の負極容積あたりの充填密度との関係について比較例と共に示す。充填密度が  $1.0 \text{ g/cm}^3$  以上  $1.5 \text{ g/cm}^3$  以下の範囲で、高いエネルギー密度が得られた。

【実施例2】実施例に使用した負極は次のように作製した。重量比で、高結晶性炭素材料88部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン12部と溶剤のN-メチル-2-ピロリドン150部を混練してペースト状にし、厚さ  $20 \mu\text{m}$  の銅箔に塗布した後、乾燥、圧延、を施して、厚さ  $0.20 \text{ mm}$  の電極基板を作製した。この電極を打ち抜いて、幅  $14 \text{ mm}$ 、長さ  $52 \text{ mm}$  の短冊状の負極板を得た。負極1枚当たりの炭素材料の重量は  $0.20 \text{ g}$  で、充填密度は、 $1.37 \text{ g/cm}^3$  であった。炭素材料は人造黒鉛を使用し、X線回折法により求めた物性値は、結晶層間距離  $d_{002}=0.336 \text{ nm}$ ,  $L_c=100 \text{ nm}$  以上のものを用いた。上記負極板の単極特性を実施例1と同様の方法で測定した。表1に、実施例に係る炭素材料の物性値と単極での放電容量測定結果について示す。

#### 【0017】

【表1】

	平均粒子径 $\mu\text{m}$	表面積 $\text{m}^2/\text{g}$	放電容量 $\text{mAh/cm}^3$
実施例 1-1	10	18	472
実施例 1-2	15	14	465
実施例 1-3	25	12	469
実施例 1-4	44	9	461
比較例 1-1	25	13	262

【実施例3】図2は、本発明の一実施例である角形電池の要部断面図である。1はステンレス鋼製の角形容器であり、その内部に負極2と、セパレータ3、正極4を収納している。負極2は、銅箔に炭素材料を実施例2と同様の方法で塗布し、作製したものであり、負極1枚で65mAhの放電が可能である。非水電解液を含浸したポリプロピレン製の多孔質セパレータ3を介して、 $\text{LiCoO}_2$ 正極と交互に挿入されている。5は容器蓋であり、容器1の開口部に周縁部で溶接されている。容器蓋5の中央部にはガスケット6を介してはとめ7が固定されており、正極端子9が溶接されている。8は正極端子9の内部に固定された安全弁であり、はとめ7の開口部を封止している。10は、電池の異常時に内部圧力が上昇し、安全弁8が作動した時の排気口である。11は、負極2の上部に設けた負極リードであり、電池蓋5の内面に接続されている。12は、正極4の上部に設けた正極リードであり、正極接続片13を介してはとめ7と接続している。

【0018】正極は、次のように作製した。重量比で正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  を87部と、導電助剤のアセチレンブラック 1.5部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン 1.5部を溶剤のN-メチル-2-ピロリドン100部を混練し

てペースト状にし、厚さ  $20\mu\text{m}$  のアルミニウム箔に塗布した後、乾燥、圧延、を施して、厚さ  $0.40\text{mm}$  の正極基板を作製した。この基板を打ち抜いて、幅  $14\text{mm}$ 、長さ  $52\text{mm}$  の短冊状の正極を得た。正極1枚で、 $75\text{mAh}$  の放電が可能である。

【0019】正極6枚、負極7枚で、二次電池を構成した。セパレータとして、厚さ  $0.10\text{mm}$ 、目付け  $50\text{g/m}^2$  のポリプロピレン不織布を用い、正極板を被覆し、周囲をヒートシールした。非水電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  1モル/リットルの割合で溶解したものを使用した。実施例電池の寸法は、厚さ  $6\text{mm}$ 、幅  $16\text{mm}$ 、高さ  $65\text{mm}$  である。

【0020】実施例電池を  $80\text{mA}$  の電流で端子電圧が  $4.1\text{V}$  を示すまで充電した後、同じく  $80\text{mA}$  の電流で放電した。表2に、試作した電池の初期の1サイクル目の放電容量とエネルギー密度を示す。本発明の電池は、高いエネルギー密度を有していることが確認された。

【0021】

【表2】

	放電容量 mAh	エネルギー密度 Wh/l
実施例 2-1	413	245
実施例 2-2	407	241
実施例 2-3	410	243
実施例 2-4	404	240
比較例 2-1	227	131

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、繰り返し充放電可能な正極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液と、アルカリ金属イオンを吸蔵放出することが可能な炭素材料より成る負極を具備した非水電解液二次電池において、前記炭素材料のX線広角回折法による(002)面の面間隔( $d_{002}$ )が  $0.337\text{nm}$  未満で、かつ炭素材料の負極への充填密度が、 $0.9\text{g/cm}^3$  以上  $1.6\text{g/cm}^3$  以下にした負極を使用することにより、高容量の非水電解液二次電池を提供することが可能となった。

【0023】尚、実施例では、負極集電体に銅箔を用いたが、ニッケルあるいはニッケル-銅合金、銀、鉄、ステンレス鋼等、使用するアルカリ金属に耐食性のある金属であれば使用でき、形状は箔に限らず、発泡金属、金属繊維フェルト、穿孔板などが使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】放電容量と炭素材料の負極容積当たりの充填密

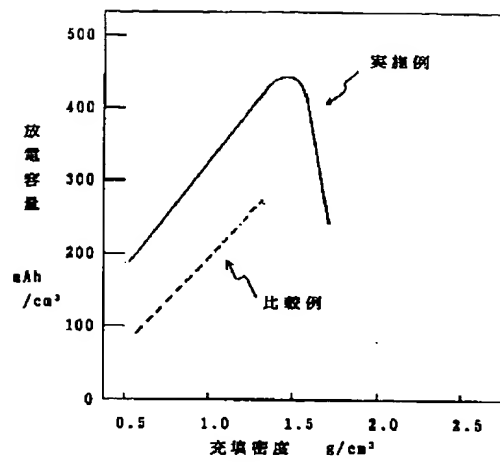
度との関係について示すした図。

【図2】本発明の実施例における電池の構造を示す断面図。

【符号の説明】

- 1 容器
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極
- 5 容器蓋
- 6 ガスケット
- 7 はとめ
- 8 安全弁
- 9 正極端子
- 10 排気孔
- 11 負極リード
- 12 正極リード
- 13 正極接続片

【図1】



【図2】

